

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-40928

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 6/16			H 0 1 M 6/16	A
10/40			10/40	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-189625

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月18日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 柳井 敦志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 樟本 靖幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

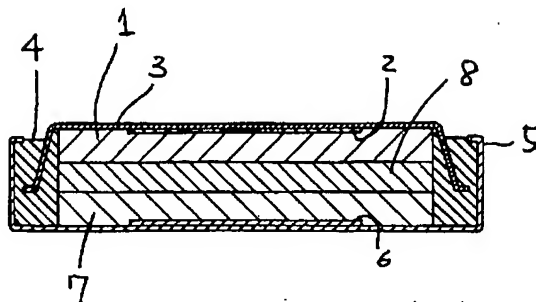
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムを活物質とする負極を有する非水電解液電池の自己放電を抑制し、放電容量の大きなものを開発する。

【解決手段】 非水電解液に、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、 $\alpha$ -ピペリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチルピペリジン、N-メチルピペリジンから選択された少なくとも1種から選ばれた添加剤を、非水電解液に対して0.001重量%~30.0重量%添加、含有させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを有する非水電解液電池であって、前記非水電解液が、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、 $\alpha$ -ピペリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチルピペリジン、N-メチルピペリジンから選択された少なくとも1種の添加剤を含有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 前記添加剤が、前記非水電解液に対して、0.01重量%～20.0重量%含有されたことを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 前記添加剤が、前記非水電解液に対して、0.05重量%～5.0重量%含有されたことを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物からなる正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とからなる非水電解液電池の保存特性の向上に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質として例えばリチウムを用いるリチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目されており、活発な研究が行われている。

【0003】一般に、この種電池では、非水系電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン等の単独、二成分あるいは三成分混合物が使用されている。そして、この中に溶解される溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等を列挙することができる。

【0004】ところで、このような単独溶媒、二成分あるいは三成分混合溶媒及び溶質からなる非水系電解液は、溶媒とリチウムを活物質とする負極とが化学的な反応を起こすため、保存後の電池容量が低下するという問題がある。従って、保存時の自己放電を抑制することは、この種電池の実用化において重要な課題となっている。そのために、電解液にピロールを添加する技術も提案されているが、未だ実用化に至っていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムを活物質とする負極を備えた非水電解液電池の自己放電を抑え、保存特性を向上させるものである。また、その時の添加剤の最適添加量を提案するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解液とを有する非水

電解液電池であって、前記非水電解液が、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、 $\alpha$ -ピペリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチルピペリジン、N-メチルピペリジンから選択された少なくとも1種の添加剤を含有させることを特徴とする。

【0007】ここで、前記添加剤の好ましい添加範囲としては、前記非水電解液に対して、0.01重量%～20.0重量%含有させるのが良い。そして、特に前記非水電解液に対して、0.05重量%～5.0重量%含有させるのが、最適である。

【0008】この非水電解液電池の正極としては、マンガ、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを少なくとも一種含む金属酸化物を使用することができる。

【0009】また、負極としてはリチウムを活物質とするものであれば効果があり、具体的にはリチウム金属あるいはリチウムの吸蔵・放出が可能な合金、例えばリチウム-アルミニウム合金、カーボン材料、例えばコークスやグラファイトを使用することが可能である。

【0010】この種電池の非水電解液に溶解される溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等を使用することができる。

【0011】更に、電池の非水電解液に使用される溶媒の具体的なものとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の単体、二成分及び三成分以上の混合物が列挙される。

【0012】ところで、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、 $\alpha$ -ピペリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチルピペリジン、またはN-メチルピペリジンから選択された少なくとも1種の添加剤を含む非水系電解液を用いると、添加剤がリチウムと反応、若しくは添加剤がリチウムを吸蔵した負極と反応し、負極表面に良質な被覆を形成する。この結果、活物質であるリチウムが、直接溶媒と接する確率が低くなり、非水系電解液の分解を抑制するものと考察できる。この様にして、電池の保存特性を向上させることが可能となる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明するための

実験例1、実験例2につき、詳述する。

〔実験例1〕この実験例1では、添加剤として使用する物質を代えて、その有為性を検討した。

(実施例1) 図1に、本発明電池の一実施例としての扁平形非水系電解液電池の断面図を示す。リチウム金属からなる負極1は、負極集電体2の内面に圧着されており、この負極集電体2はフェライト系ステンレス鋼(SUS 430)からなる断面図コ字状の負極缶3の内底面に固着されている。上記負極缶3の周端は、ポリプロピレン製の絶縁パッキング4の内部に固定されており、絶縁パッキング4の外周にはステンレスからなり上記負極缶3とは反対方向に断面図コ字状をなす正極缶5が固定されている。この正極缶5の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極7が固定されている。この正極7と前記負極1との間には、本発明の骨子とする電解液が含浸されたセパレータ8が介挿されている。

【0014】ところで、前記正極7は、375℃温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを活物質として用い、この二酸化マンガんと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを85:10:5の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧成形した後、300℃で乾燥処理して作製した。尚、前者の熱処理は350℃から430℃で設定でき、後者の乾燥処理の温度範囲は250℃から350℃の範囲で変更可能である。

【0015】一方、前記負極1は、リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜くことにより作製し、負極集電体2の内面に固定されている。

【0016】そして、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒(体積比で5:5)に、溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解したものにビペリジン(添加剤)を0.5重量%の割合で添加 \*

\*したものをを用いて、外径20.0mm、厚み2.5mmの本発明電池Aを作製した。

(実施例2) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として2-メチルビペリジンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Bを作製した。

(実施例3) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として3-メチルビペリジンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Cを作製した。

(実施例4) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として $\alpha$ -ビペリドンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Dを作製した。

(実施例5) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として1-メチル-2-ビペリドンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Eを作製した。

(実施例6) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として1-メチル-4-ビペリドンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Fを作製した。

(実施例7) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤として1-エチルビペリジンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Gを作製した。

(実施例8) 上記実施例1において使用したビペリジンに代えて、添加剤としてN-メチルビペリジンを添加使用した以外は、同様の本発明電池Hを作製した。

(比較例) 一方、比較例として、ビペリジン等の添加剤を添加しない電解液を使用して、同様の電池を作製し、それを比較電池Xとした。

【0017】これらの本発明電池A~H及び比較電池Xを用い、電池の保存特性を調べた。この結果を、表1に示す。この時の実験条件は各電池を作製後、80℃で2ヶ月保存し、実際に電池を放電させ、保存前の容量と比較し、自己放電率(%)を算出するというものである。

【0018】

【表1】

電池	添加剤	自己放電率(%)
本発明電池 A	ビペリジン	3.5
本発明電池 B	2-メチルビペリジン	3.6
本発明電池 C	3-メチルビペリジン	3.8
本発明電池 D	$\alpha$ -ビペリドン	3.7
本発明電池 E	1-メチル-2-ビペリドン	4.2
本発明電池 F	1-メチル-4-ビペリドン	3.9
本発明電池 G	1-エチルビペリジン	4.3
本発明電池 H	N-エチルビペリジン	4.5
比較電池 X	無し	6.5

【0019】この表1より、本発明電池A~Hは、比較※50※電池Xに比して、自己放電率が小さく、保存時に自己放

電が抑制されており、保存後の放電容量の大きな電池が得られることがわかる。

【0020】尚、自己放電率は次式により算出している。

【0021】自己放電率(%)=100×{1-(80℃、2ヶ月保存後の放電容量)÷(電池組立直後の放電容量)}

【実験例2】実験例2では、添加剤として使用するピペリジンの添加量を代えて、その自己放電率との関係を調べた。

【0022】まず、上記実施例1の本発明電池Aと同様の構成を有する電池を作製し、非水系電解液に添加するピペリジンの添加量を変化させ、保存後の電池の放電容量を比較した。この時の実験条件は、前記実験例1に準拠させている。

【0023】この結果を、表2に示す。表2は、ピペリジンの添加量と自己放電率(%)の関係を示したものである。自己放電率の算出は、前記実験例1に準拠している。

【0024】

【表2】

ピペリジン添加量(重量%)	自己放電率(%)
0	6.5
0.001	6.3
0.005	6.0
0.01	5.5
0.05	4.9
0.1	3.5
0.5	3.5
1.0	4.0
5.0	5.1
10.0	5.3
20.0	5.5
30.0	6.2

【0025】この結果より、ピペリジンの添加量として、非水系電解液の重量に対して、0.001重量%から30.0重量%の範囲で添加効果が得られ、保存後の電池容量の低下を抑制していることが理解できる。更に、添加剤の添加量を0.01重量%から20.0重量%の範囲が、自己放電率を一層小さく抑制できる。そして、特に好ましくは、添加剤の添加量を0.05重量%から5.0重量%の範囲とすることが、最適である。

【0026】この添加量の範囲については、ピペリジン以外の、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、 $\alpha$ -ピペリドン、1-メチル-2-ピペリドン、1-メチル-4-ピペリドン、1-エチルピペリジン、N-メチルピペリジンにおいても、同様に観察される。

【0027】尚、添加剤の添加量が30.0重量%を越えると、放電容量の向上に寄与しないものの存在量が増加し、電池容量を低下させてしまうので好ましくない。

【0028】

【発明の効果】上述した如く、本発明の非水系電解液電池によれば、自己放電が抑制された、保存特性に優れたものが提供でき、その工業的価値は極めて大きい。

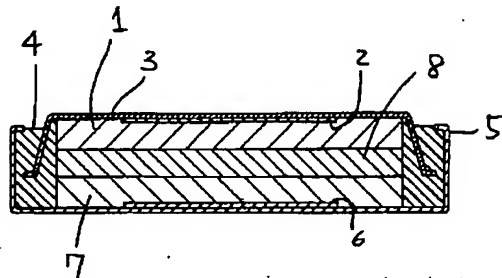
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 負極集電体
- 3 負極缶
- 4 絶縁バックリング
- 5 正極缶
- 6 正極集電体
- 7 正極
- 8 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内